

Massenspektrum, eindeutig die Existenz von **3c**; die Kopplung der Si-Atome mit den benachbarten H-Atomen ergibt ein Quartett bei  $\delta = -85.18$  ( $^1J_{\text{Si,H}} = 203.75$  Hz), das durch die übrigen neun Protonen zu einem Dezett aufgespalten ist ( $^3J_{\text{H,H}} = 3.66$  Hz).

Die Struktur von  $\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$  in der Gasphase wurde durch Elektronenbeugungsanalyse bestimmt<sup>[9]</sup>. Das Molekül hat die erwartete  $T_d$ -Symmetrie mit nahezu frei rotierenden Silylgruppen. Die Strukturparameter sind in Abbildung 2 angegeben. Die Ge–Si-Bindung ist mit 2.370(1) Å geringfügig länger als in  $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$  (2.366(2) Å<sup>[5]</sup>) und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für  $\text{H}_3\text{GeSiH}_3$  berichteten Wert (2.357(20)<sup>[10]</sup>) überein.

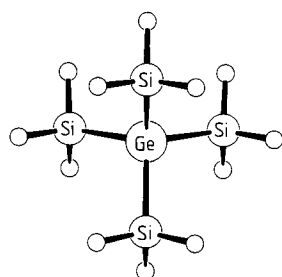


Abb. 2. Molekülstruktur von  $\text{Ge}(\text{SiH}_3)_4$ , **3c** im Gasezustand (Abstände [Å] und Winkel [°], Fehlergrenzen sind  $3\sigma$ -Werte): Ge–Si = 2.370(1), Si–H = 1.497(7), H–Si–H = 106.8(11).

## Experimentelles

**1a–c**: In einem Reaktor mit Begasungsrührer und Trombenbrecher [3] werden 10 g (0.44 mol) Natrium bei 100 °C in 500 mL Diglyme dispergiert und mit kontinuierlich zugeführtem Monosilan zu Natriumsilaniden der Zusammensetzung  $\text{NaSiH}_n(\text{SiH}_3)_{3-n}$  ( $n = 0–3$ ) umgesetzt [5]. Nach 3 h ersetzt man Monosilan, ohne Unterbrechung der Gaszufuhr, durch Monogerman, welches bei gleichen Reaktionsbedingungen 50 min eingeleitet wird. Der während der gesamten Reaktion gebildete Wasserstoff entweicht über eine nachgeschaltete Kühlfalle (–196 °C), in der gleichzeitig gebildetes, wiederverwertbares Monosilan aufgefangen wird. Nach Abbruch der Reaktion filtriert man die entstandene rötliche Lösung über eine G4-Fritte. Die Lösung enthält die gemischten Silylgermanide  $\text{NaGeH}_n(\text{SiH}_3)_{3-n}$  ( $n = 0–2$ ) mit einer Gesamtausbeute von 70% (bezogen auf eingesetztes Natrium).

**2a–c**: In einem 500 mL-Stickstoffkolben mit Septum und nachgeschalteter Kühlfalle werden zu 150 mL (87 mmol) der **1a–c** enthaltenden Lösung bei –50 °C 30 g (104 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester, gelöst in 100 mL Diglyme, mit einer Spritze rasch zugegeben. Die entstehende völlig entfärbte Suspension wird noch 10 min bei –50 °C gerührt. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur fängt man die flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum in der Kühlfalle (–196 °C) auf und reinigt das Substanzgemisch durch fraktionierende Kondensation. Die Isolierung von **2a–c** erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie [11].

**3a–c**: 150 mL (87 mmol) der **1a–c** enthaltenden Lösung werden in einem 500 mL-Stickstoffkolben mit Septum und nachgeschalteter Kühlfalle bei –50 °C mit 29.7 g (90 mmol) frisch bereitetem Nonafluorbutansulfonsäureisylester [3] versetzt. Die entstehende Suspension bleibt schwach gelblich gefärbt. Nach Entfernen der Kühlung kondensiert man die flüchtigen Produkte im Vakuum in der Kühlfalle (–196 °C) aus und trennt von Monosilan durch fraktionierende Kondensation ab. Die Isolierung von **3a–c** erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie [11].

**2b**: Ausb. 25%;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30$  (d, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 4.39$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.17 (m, 1H, GeH), 3.41 (d, 6H,  $^1J(\text{Si,H}) = 197.8$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 3.66$  Hz,  $\text{SiH}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (17.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -91.47$ ; IR (Gas):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2993.9$  w, 2926.5 w, 2156.0 vs, 2148.3 vs, 2030.7 vs, 937.2 m, 896.7 m, 890.0 m, 872.6 m, 866.8 vs, 808.0 m, 677.9 m, 671.1 m, 667.3 m; MS (70 eV):  $m/z$  154–141 ( $\text{CGeSi}_2\text{H}_9$ ), 140–126 ( $\text{GeSi}_2\text{H}_9$ ), 124–110 ( $\text{CGeSiH}_9$ ), 107–98 ( $\text{GeSiH}_9$ ), 76–70 ( $\text{GeH}_9$ ), 32–28 ( $\text{SiH}_9$ ).

**3b**: Ausb. 24%;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.20$  (m, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 4.15$  Hz, GeH), 3.47 (d, 9H,  $^1J(\text{Si,H}) = 204.10$  Hz,  $\text{SiH}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (17.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -90.40$ ; IR (Gas):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2163.7$  vs, 2030.7 s, 964.2 s, 952.7 s, 903.5 s, 863.0 vs, 668.3 s, 662.4 s; MS (70 eV):  $m/z$  170–154 ( $\text{GeSi}_3\text{H}_9$ ), 140–126 ( $\text{GeSi}_2\text{H}_9$ ), 108–98 ( $\text{GeSiH}_9$ ), 77–72 ( $\text{GeH}_9$ ), 32–28 ( $\text{SiH}_9$ ).

**3c**: Ausb. 47%;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.57$  (s, 12H,  $^1J(\text{Si,H}) = 203.75$  Hz,  $^3J(\text{Si,H}) = 3.66$  Hz,  $\text{SiH}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (17.75 MHz,

$\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -85.18$  (qdez); IR (Gas):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2161.8$  vs, 2155.1 vs, 2149.3 vs, 963.3 w, 952.7 w, 930.5 w, 860.1 vs, 84.0 w; MS (70 eV):  $m/z$  190–182 ( $\text{GeSi}_4\text{H}_9$ ), 170–154 ( $\text{GeSi}_3\text{H}_9$ ), 138–126 ( $\text{GeSi}_2\text{H}_9$ ), 107–98 ( $\text{GeSiH}_9$ ), 79–72 ( $\text{GeH}_9$ ), 32–28 ( $\text{SiH}_9$ ).

Eingegangen am 11. Dezember 1992 [Z 5743]

- [1] G. H. Bauer, *Statusbericht Photovoltaik BMFT*, **1990**, 25, 1–14.
- [2] R. D. Plättner, W. W. Krühler, *Statusbericht Photovoltaik BMFT*, **1990**, 26, 1–15.
- [3] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2405–2410.
- [4] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, DOS 4139113.6 (28. November 1991/03. Juni 1993), Degussa AG.
- [5] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, im Druck.
- [6] F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B*, **1985**, 40, 1301–1305.
- [7] M. D. Sefcik, M. A. Ring, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5168–5173.
- [8] K. M. Mackay, S. T. Hosfield, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2937–2942.
- [9] Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktographen KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm), mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur des Probengefäßes betrug 3 °C, die der Einlaßdüse 10 °C. Die Photoplatten wurden mit den üblichen Methoden (H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273) ausgewertet und Intensitäten in den s-Bereichen 2–18 und 8–35 Å<sup>–1</sup> zur Strukturbestimmung verwendet. Die Schwingungsamplituden (Ge–Si = 0.058(2) Å, Si···Si = 0.182(8) Å) weisen auf sehr niederfrequente Deformationsschwingungen des  $\text{GeSi}_4$ -Gerüsts hin, welche experimentell bei 84 cm<sup>–1</sup> gefunden werden. Schwingungskorrekturen für interatomare Abstände wurden mit Hilfe eines diagonalen Kraftfeldes berechnet, das aus den Schwingungsamplituden abgeleitet wurde ( $f(\text{Ge-Si}) = 1.5$  mdyn Å<sup>–1</sup> und  $f(\text{Si-Ge-Si}) = 0.2$  mdyn Å<sup>–1</sup>).
- [10] A. P. Cox, R. Varma, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 2007.
- [11] Gaschromatographie: Perkin Elmer F 21; gepackte Säule, Trägermaterial Chromosorb W, 25% SE-30, Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Detektortemp. 150 °C), Säulenofentemp. 30–120 °C.

## 2,2'-Bipyrimidin(oxalato)kupfer(II)-Komplexe: vom einkernigen Komplex zum zweidimensionalen Schichtpolymer\*\*

Von Giovanni De Munno, Miguel Julve\*, Francesco Nicolo\*, Francesc Lloret, Juan Faus, Rafael Ruiz und Ekkehard Sinn

Die Herstellung und die Chemie von Oxalatoübergangsmetallkomplexen – wir beschränken uns auf Cu<sup>II</sup>-Komplexe – sind bereits ausführlich untersucht worden<sup>[1]</sup>. Die Ligandeneigenschaften von Oxalat (ox) sowohl in Lösung<sup>[2]</sup> als auch im festen Zustand<sup>[3]</sup> sind umfassend beschrieben worden. Mehrkernige Bischelato-Oxalatokomplexe haben das Interesse von Magnetochemikern in den letzten 15 Jahren auf sich gelenkt<sup>[3,4]</sup>, da sie elektronische Effekte zwischen paramagnetischen Zentren, die mehr als 5 Å voneinander entfernt sind, übertragen können. Oxalatoverbrückte Cu<sup>II</sup>-Komplexe sind die ersten Beispiele für Komplexe mit Orbi-

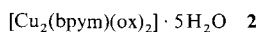
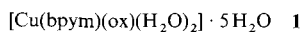
[\*] Prof. M. Julve, Dr. F. Lloret, Prof. J. Faus, R. Ruiz  
Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química de la Universitat de València  
Dr. Moliner 50, E-46100-Burjassot, València (Spanien)  
Prof. G. De Munno,  
Dipartimento di Chimica, Università della Calabria  
I-87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)  
Dr. F. Nicolo\*  
Dipartimento di Chimica e Struttura Molecolare, Università di Messina  
Messina (Italien)  
Prof. E. Sinn  
School of Chemistry, University of Hull  
Kingston upon Hull, HU6 7RX (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DGICYT (Projekt PB 91-0807-002-01) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologia gefördert. R. R. dankt dem Conselleria de Cultura, Educació i Ciència für ein Doktorandenstipendium.

talumkehr<sup>[5]</sup> und einer abstimmbaren Austauschwechselwirkung<sup>[6]</sup>. Daß man die Singulett-Triplett-Energielücke ( $J$ ) zwischen 0 und  $-386\text{ cm}^{-1}$  in zweikernigen  $\mu$ -Oxalato-kupfer(II)-Komplexen durch Variation der terminalen Liganden abstimmen kann, ist ein sehr bedeutendes Ergebnis<sup>[6]</sup>.

Auch 2,2'-Bipyrimidin (bpym) kann, wie ox, als zweizähliger<sup>[7]</sup> oder als biszweizähliger Ligand<sup>[8]</sup> wirken. Eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen, die mehr als  $5.5\text{ \AA}$  voneinander entfernt sind, wurde in bpym-verbrückten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen erreicht ( $J$  variiert zwischen  $-236$  und  $-191\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8b, c]</sup>. Die Austauschwechselwirkung sowohl in oxalato- als auch in bpym-verbrückten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen wurde mit einem einfachen Orbitalmodell durch die starke  $\sigma$ -in-plane-Überlappung der magnetischen  $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbitale über die Oxalato- oder bpym-Brücke erklärt<sup>[6, 8b, 9]</sup>.

Wir versuchten, den einkernigen Komplex  $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{ox})]$  herzustellen, um diesen als „Komplexliganden“ zur Synthese von Homo- und Heteropolymetall-Verbindungen mit Austauschwechselwirkungen zu verwenden. Unsere ersten Versuche führten zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung des neuen einkernigen Komplexes **1** sowie der polymeren Verbindung **2**<sup>[10]</sup>.



Die Kristallstruktur von Komplex **1** ist aus neutralen  $[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheiten und unkoordinierten Wassermolekülen aufgebaut. Das Kupferatom ist sechsfach koordiniert (Abb. 1); in der äquatorialen Ebene sind zwei Stickstoffatome des bpym- und zwei Sauerstoffatome des Oxalato-Liganden gebunden, während die beiden axialen Positionen von Sauerstoffatomen der Aqualiganden besetzt sind. Die Bindungslängen zwischen dem Kupferzentrum und

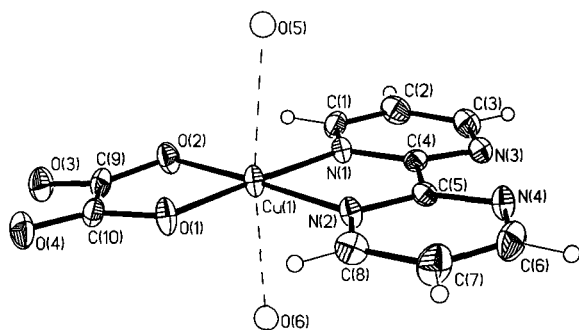


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit) mit Atomnumerierung. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Cu(1)-O(1) 1.934(6), Cu(1)-O(2) 1.936(5), Cu(1)-N(1) 2.002(6), Cu(1)-N(2) 1.976(6), Cu(1)-O(5) 2.554(7), Cu(1)-O(6) 2.503(7); O(1)-Cu(1)-O(2) 85.5(2), O(1)-Cu(1)-N(1) 176.7(2), O(1)-Cu(1)-N(2) 95.1(2), O(1)-Cu(1)-O(5) 97.8(2), O(1)-Cu(1)-O(6) 93.4(2), O(2)-Cu(1)-N(1) 97.9(2), O(2)-Cu(1)-N(2) 177.3(3), O(2)-Cu(1)-O(5) 91.5(3), O(2)-Cu(1)-O(6) 89.8(3), N(1)-Cu(1)-N(2) 81.5(3), N(1)-Cu(1)-O(5) 83.2(2), N(1)-Cu(1)-O(6) 86.6(3), N(2)-Cu(1)-O(5) 91.0(3), N(2)-Cu(1)-O(6) 87.6 [13].

den äquatorialen Atomen  $[2.002(6) - 1.934(6)\text{ \AA}]$  sind kürzer als die zu den axialen Sauerstoffatomen [Mittelwert  $2.529(7)\text{ \AA}$ ]. Dies ist bei sechsfach koordinierten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen auch üblich. Die äquatorialen Atome N(1), N(2), O(1), O(2) sind nahezu coplanar angeordnet, wobei sich das Kupferatom nur  $0.020(1)\text{ \AA}$  außerhalb der äquatorialen Hauptebene, zum O(5)-Atom hin gerichtet, befindet. Die

Sauerstoffatome der fünf Kristallwassermoleküle liegen ziemlich nahe beieinander  $[2.742 - 2.913\text{ \AA}]$ , was auf mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet.

Die Kristallstruktur von **2** besteht aus parallelen Schichten mit hexagonal angeordneten Kupferatomen, die durch biszweizählige Oxalato- und bpym-Liganden verbrückt sind, wobei jedes Kupferatom Teil eines sechsfach koordinierten  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ -Chromophors ist (Abb. 2). Die äquatorialen Cu-O- und Cu-N-Abstände sind in **2** im Vergleich zu **1** verlängert (die Mittelwerte steigen von  $1.989(6)$  bzw.  $1.935(6)\text{ \AA}$  in **1** auf  $2.129(3)$  bzw.  $2.086(3)\text{ \AA}$  in **2**), die axialen Cu-O-Abstände dagegen bemerkenswert verkürzt (Mittelwerte  $2.076(3)\text{ \AA}$  in **2** und  $2.529(6)\text{ \AA}$  in **1**). Als Konsequenz dieser geometrischen Veränderungen ist die Koordinationssphäre des Kupferatoms nicht signifikant oktaedrisch verzerrt. Abbildung 2 zeigt, daß sich das zweidimensionale Polymer in der  $xy$ -Ebene ausbreitet und eine Schicht aus sich wiederholenden, nahezu kreisförmigen Einheiten gebildet wird. Die Cu-Cu-Abstände innerhalb dieser Einheiten betragen  $5.680(1)$  [Cu(1)⋯Cu(1a)],  $5.406(1)$  [Cu(1)⋯Cu(1s)],  $9.559(2)$  [Cu(1)⋯Cu(1c)],  $9.445(2)$  [Cu(1)⋯Cu(1e)],  $11.022(2)$  [Cu(1)⋯Cu(1d)] und  $10.942(2)$  [Cu(1c)⋯Cu(1s)] Å. Diese Schichten werden durch graphitähnliche Wechselwirkungen zwischen den bpym-Ringen unterschied-

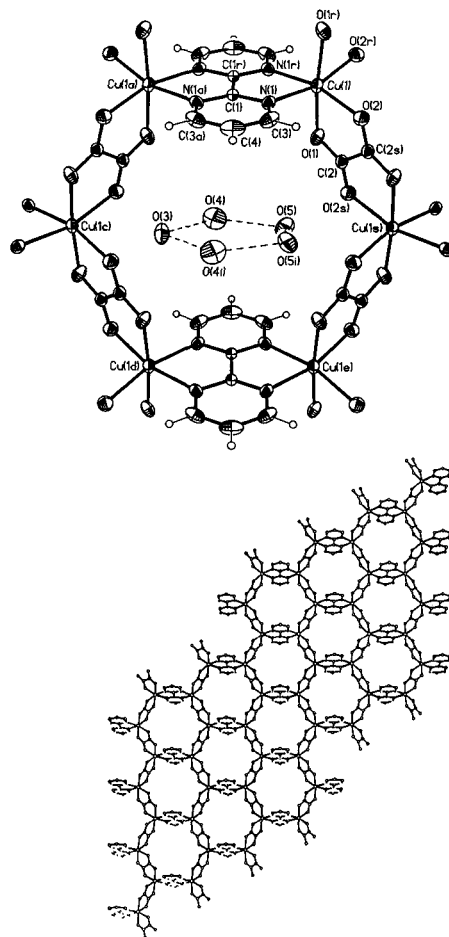


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Oben: Hexamere Wiederholungseinheit, die die Atomnumerierung und den Einschluß von Wassermolekülen zeigt. Unten: Blick auf eine Schicht von **2** entlang der senkrecht zur  $xy$ -Ebene stehenden Ebene (der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome und Wassermoleküle weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Cu(1)-O(1) 2.076(3), Cu(1)-O(2) 2.086(3), Cu(1)-N(1) 2.129(3); O(1)-Cu(1)-O(2) 79.7(1), O(1)-Cu(1)-N(1) 97.0(1), O(2)-Cu(1)-N(1) 95.2(1), O(1)-Cu(1)-O(1r) 173.8(1), O(2)-Cu(1)-O(1r) 96.0(1), N(1)-Cu(1)-O(1r) 87.8(1), O(2)-Cu(1)-O(2r) 94.6(1), N(1)-Cu(1)-O(2r) 164.9(1) [Symmetriecode (r)  $1 - x, y, -z$ ] [14].

licher Schichten gestapelt, wobei der  $C(4) \cdots C(4)$ -Abstand  $3.839 \text{ \AA}$  beträgt [ $(') = 1 - x, y, -1 - z$ ]. Fünf fehlgeordnete Wassermoleküle befinden sich in jedem Hohlraum des Schichtpolymers; sie werden durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten und bilden einen planaren fünfgliedrigen Ring<sup>[15]</sup>. In jedem Wasserring im Zentrum des Hohlraums ist das  $O(4)$ -Atom durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den äquivalenten  $O(4')$ -Atomen der Ringe darüber und darunter verbunden [ $2.59(2) \text{ \AA}$  für  $O(4) \cdots O(4')$ ]. So bilden sich Säulen aus Ringen von fünf  $H_2O$ -Molekülen in den Kanälen, die von den Hohlräumen in  $z$ -Richtung gebildet werden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind annähernd entlang der  $z$ -Achse ausgerichtet und bestimmen die Kristallstruktur stärker als die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Schichten. Außerdem ist der Wassercluster mit der Wand des Kanals durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $O(3)$  und zwei äquivalenten  $O(2)$  in zwei benachbarten Schichten verbunden [ $2.936(6) \text{ \AA}$  für  $O(3) \cdots O(2)$ ].

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität pro  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion von Komplex **2** zwischen 4.2 und 300 K ist bezeichnend für eine relativ schwache antiferromagnetische Wechselwirkung. Der Wert von  $\chi_{\text{M}}$  (pro Mol  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) bei Raumtemperatur beträgt  $1.20 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Er erhöht sich beim Abkühlen bis 16 K (scharfes Maximum) und verringert sich anschließend wieder. Messungen der Wärmekapazität zeigen keine dreidimensionale magnetische Ordnung in **2** auf der Niedrigtemperaturseite der Kurve bis zu 2 K (Abwesenheit eines Peaks vom  $\lambda$ -Typ), so daß das Suszeptibilitätsmaximum auf zweidimensionale magnetische Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Es ist nicht möglich, eine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Daten durch eindimensionale Modelle zu erhalten. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da die magnetischen Orbitale von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in **2** prinzipiell durch  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitale beschrieben werden können, die beide den Austausch über Oxalato- und bpm-Brückenliganden ermöglichen. Die unterschiedliche Effizienz dieser Brückenliganden bei der Übertragung der Austauschwechselwirkungen würde zu einer alternierenden magnetischen Ebene führen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß das beobachtete magnetische Verhalten nicht mit einem Modell für eine regelmäßige zweidimensionale hexagonale Anordnung reproduziert werden kann. Das Fehlen einer Theorie für eine alternierende magnetische Ebene behindert eine korrekte Analyse der magnetischen Daten dieser neuen Verbindung.

## Experimentelles

1: 2,2'-Bipyrimidin (0.158 g, 1 mmol) wurde in einer möglichst geringen Menge Ethanol gelöst und zu einer wäßrigen Lösung (80 mL) von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.242 g, 1 mmol) gegeben. Es entstand eine türkisblaue Lösung, der unter langsamem Rühren und vorsichtigem Erwärmen festes Natriumoxalat (0.134 g, 1 mmol) zugesetzt wurde. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildeten sich nach einigen Tagen blaue hexagonale Kristalle von **1**, die abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet wurden. Von **1** wurde eine korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Cu) erhalten.

**2:** Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (0.060 g, 0.25 mmol) wurde in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst und zu einer wäßrigen Lösung (100 mL) von **1** (0.436 g, 1 mmol) gegeben. Nach einigen Tagen wurden aus der grünen Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels kubische grüne Kristalle erhalten. Ein Gemisch der Kristalle **1** und **2** entstand, wenn die Lösung fast vollständig zur Trockene eingedampft wurde. Von **2** wurde eine korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Cu) erhalten.

Eingegangen am 24. Oktober 1992 [Z 5642]

- [4] Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 100; H. Okawa, N. Matsumoto, H. Tamaki, Vortrag bei der 29. I.C.C., Schweiz, **1992**.
- [5] J. J. Girerd, M. Verdaguer, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 274; M. Verdaguer, A. Michalowicz, J. J. Girerd, N. Alberding, O. Kahn, *ibid.* **1980**, *19*, 3271.
- [6] M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.
- [7] I. Castro, M. Julve, G. De Munno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1739, zit. Lit.
- [8] a) G. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4580; b) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguer, *ibid.* **1988**, *27*, 3160; c) M. Julve, M. Verdaguer, G. De Munno, J. A. Real, G. Bruno, *ibid.*, im Druck.
- [9] S. Alvarez, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4500.
- [10] Röntgenstrukturanalyse: Automatisches Siemens-R3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator, 298 K. Datensammlung, Lösung und Verfeinerung:  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, Standard-Patterson-Methode mit nachfolgender Fourier-Synthese, SHELXTL-PLUS [11]: 1:  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{CuO}_{11}$  ( $M_r = 435.6$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 6.544(2)$ ,  $b = 13.838(4)$ ,  $c = 19.319(7)$  Å,  $V = 1749.4(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.655$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 13.1$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta$ -Bereich:  $3-50^\circ$ , Kristallgröße  $0.35 \times 0.38 \times 0.20$  mm<sup>3</sup>,  $F(000) = 900$ . 1803 unabhängige Reflexe, 1475 beobachtete mit  $I > 3\sigma(I)$ . Verfeinerung von 199 Variablen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der Sauerstoffatome der Wassermoleküle) ergab  $R(F_o) = 0.0525$ ,  $R_w(F_o) = 0.0613$  und  $S = 1.49$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.002395(F_o)^2$ . 2:  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cu}_2\text{O}_{13}$  ( $M_r = 551.4$ ), monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 9.445(2)$ ,  $b = 16.622(3)$ ,  $c = 6.202(1)$  Å,  $\beta = 101.4(1)^\circ$ ,  $V = 954.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.918$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 23.1$  cm<sup>-1</sup>,  $2\theta$ -Bereich:  $3-55^\circ$ , Kristallgröße  $0.34 \times 0.19 \times 0.23$  mm<sup>3</sup>,  $F(000) = 556$ . 1147 unabhängige Reflexe, 981 beobachtete mit  $I > 3\sigma(I)$ .  $\Psi$ -scan-Absorptionskorrektur wurde angewendet (max. und min. Transmissionsfaktor 0.355/0.472) [12]. Die Verfeinerung von 86 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab  $R(F_o) = 0.0420$ ,  $R_w(F_o) = 0.0470$  und  $S = 1.67$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001000(F_o)^2$ . Die Raumgruppe von 2 kann wegen der systematischen Auslöschungen nicht eindeutig bestimmt werden. Diese zeigten lediglich die Gegenwart einer C-zentrierten Zelle an; die Wahl besteht zwischen den azentrischen C2- oder Cm-Gruppen und der zentrischen C2/m-Gruppe. Letztere wird durch die Intensitätsstatistik favorisiert, und folgerichtig wurden Lösung und Verfeinerung der Struktur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe durchgeführt. Die Analyse der Restelektronendichte in einer endgültigen Differenz-Fourier-Karte ergab drei getrennte Peaks [zwei, O(4) und O(5), auf allgemeinen Positionen und einen, O(3), auf einer speziellen Position einer zweizähligen Achse], die als Kristallwassermoleküle interpretiert werden konnten. Die Elementaranalyse ergab ein Verhältnis von Kristallwasser zu Kupfer von 5:2. Bei Anwendung der Operation für eine zweizählige Achse auf die drei Peaks konnten fünf Sauerstoffatome des Wassers erhalten werden, während bei zusätzlicher Spiegelungsoperation zehn Positionen erhalten wurden. Dann versuchten wir, die Strukturen in C2 und Cm zu verfeinern, aber alle Versuche lieferten unbrauchbare Ergebnisse mit schlechten Korrelationen der Atompositionsparameter. Deshalb wurde die Verfeinerung in C2/m unter Annahme einer fehlgeordneten Verteilung der Wassermoleküle vervollständigt, wobei zehn halbe Sauerstoffatome als zwei gestaffelte fünfgliedrige Ringe angeordnet sind. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56958, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] SHELXTL-PLUS, Version 3.4, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.
- [12] A. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351.
- [13] Bindungslängen und Winkel in den bpm- und Oxalatoliganden stimmen mit Literaturangaben überein. Obwohl die Pyrimidyl-Ringe von bpm planar sind, ist der Ligand als Ganzes nicht planar [der Diederwinkel zwischen den sechsgliedrigen Pyrimidyl-Ringen beträgt  $4.4(3)^\circ$ ]. Der Oxalatoligand ist annähernd planar, die maximale Abweichung von der Hauptebene beträgt  $0.077(7)$  Å an O(2). Der Diederwinkel zwischen den Hauptebenen des bpm- und Oxalatoliganden beträgt  $7.1(2)^\circ$ . Die O-C-Bindungslängen im Oxalat sind aufgrund der zweizähligen Koordination am Kupfer zwei Datensätze:  $1.281(9)$  und  $1.267(9)$  Å für O(2)-C(9) und O(1)-C(10), sowie  $1.248(10)$  und  $1.212(12)$  Å für O(3)-C(9) und O(4)-C(10).
- [14] Die bpm- und Oxalatoliganden sind planar und bilden einen Diederwinkel von  $99.4(1)^\circ$ . Die O-C-Bindungslängen des Oxalatoliganden in **2** [ $1.242(4)$  Å] sind aufgrund seiner quasi-symmetrischen Bischelatkoordination alle identisch.
- [15] Die Fehlordnung ist derart, daß zwei Datensätze von fünf halben Sauerstoffatomen als zehngliedriger Ring (mit einem O...O-Abstand von etwa  $1.4$  Å) angeordnet sind, der aus zwei gestaffelten Fünfecken gebildet wird. Der Übersichtlichkeit halber zeigt Abbildung 2 im oberen Teil nur einen Satz von fünf Atomen, wobei beachtet werden muß, daß O(3) auf der zweizähligen Achse liegt. Die fünf Wassermoleküle sind fast planar (die größte Abweichung von der Hauptebene beträgt  $0.07(1)$  Å). Der Diederwinkel zwischen der Hauptebene und der Ebene des bpm-Liganden beträgt  $15.7(2)^\circ$ .